



TITLE:

溶滓成分の活量に関する研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

丸橋, 茂昭

CITATION:

丸橋, 茂昭. 溶滓成分の活量に関する研究. 京都大学, 1971, 工学博士

ISSUE DATE:

1971-11-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213760>

RIGHT:

氏 名	丸 橋 茂 昭 まる はし しげ あき
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 459 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	溶滓成分の活量に関する研究

(主 査)
論文調査委員 教授 盛 利 貞 教授 森山徐一郎 教授 近藤良夫

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は製鋼用スラグの基本系について、構成成分の活量を実験的に求め、2成分系および3成分系の種々の基本系スラグについて実験的および理論的検討を加えたもので8章からなっている。

第1章は序論で、この研究を実施するに至った歴史的背景と研究目的とを述べている。

第2章ではスラグと溶鉄とを、1560°Cで長時間スラグとるつぽとを接触させずに平衡保持する実験方法を述べ、この新しく見出した方法を用いて $\text{FeO}-\text{CaO}$ 2元系スラグ中の Fe_2O_3 の活量を溶鉄中の酸素〔以下Oと記す〕の値から決定し、活量係数と CaO のモル分率との間に subregular solution 近似の関係が成立することを示した。さらにこのスラグのカチオンについて無秩序分布を仮定し、 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} イオンの混合の自由エネルギー変化と各成分の活量係数とを相互作用エネルギーとモル分率の関数として求め、それぞれのエネルギー値を実測値から決定し、 Fe_2O_3 の活量とモル分率との間の特異な曲線関係を合理的に説明している。

第3章では前章と同様の実験方法によって $\text{FeO}-\text{MnO}$ 2元系スラグと溶鉄との平衡関係を調べている。その結果 $\text{FeO}-\text{MnO}$ 2元系は 1560°C において均一液相と均一固相とからなり、均一液相では Fe_2O_3 はほぼ理想溶液の法則に従うことを示した。さらに $(\text{FeO}) + \text{Mn} = (\text{MnO}) + \text{Fe}$ 反応の平衡定数を決定し、O と Mn との関係式および Mn 量とスラグ中の MnO のモル分率との関係式を決定した。またカチオン間の相互作用エネルギーを求め、 $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ 各イオン対は理想混合するが、 $\text{Fe}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ 対の生成はやや困難であることを示した。

第4章では $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 2元系スラグと溶鉄との平衡関係を調べて Fe_2O_3 および SiO_2 の活量を求めている。実験的に求めたこれらの活量から熔融ファイアライトの生成自由エネルギーを計算し、従来の推定値に一致することを示し、さらに過剰安定度を計算するとファイアライトの組成の点でピークが認められ、液体構造においても特異性が存在することを示唆している。またイオン説によって解析し、同一のアニオン濃度においても、 FeO より塩基性の強い金属酸化物の解離によって生じた O^{2-} が存在すると FeO の

活量は増加すること、さらに FeO-SiO_2 スラグに準結晶モデルを適用して混合の自由エネルギーを求める熱力学関数を導き、これが実測値とよく一致すると述べている。

第5章では $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグと溶鉄間の酸素の分配平衡を測定し、 E_{FeO} および Al_2O_3 の活量を求めている。このスラグは理想溶液とみなすことができ、 1560°C におけるハースナイトの生成自由エネルギーおよびハースナイトと平衡する Al , O の脱酸平衡値を決定した。これらの実測値からアルミナの溶融熱が計算できるが、これは状態図から推算した値に一致している。つぎにこの系で AlO_3^{3-} イオンを形成するものと仮定して、 FeO の活量係数と、 O^{2-} あるいは AlO_3^{3-} イオン濃度との関係を求め、 FeO-SiO_2 スラグの場合と同じ正則溶液の関係が成立することを示している。さらに相互作用エネルギーの値を実測値から求め、 AlO_3^{3-} および SiO_4^{4-} イオンは重合して網目構造を形成した方がエネルギー的に安定であると結論している。

第6章では FeO-MnO-SiO_2 系スラグと溶鉄間のマンガンの分配平衡を測定し、その見かけの平衡定数は SiO_2 のモル分率の1次式として示され、これはこの系を3元正則溶液と仮定した場合に一致すること、さらに Si-Mn の同時脱酸の場合に溶鉄中に懸濁する脱酸生成物が、この実験値から計算される組成とよく一致すること、ならびに Si-Mn 同時脱酸の場合には各元素単独で脱酸するよりも平衡酸素濃度がかなり低下することを定量的に明らかにしている。

第7章では $\text{FeO-MnO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグと溶鉄間のマンガン、酸素の分配平衡を測定している。 Mn-O 平衡はアルミナの濃度が増加すると O は僅かに低下すること、スラグ中の MnO は Mn が増加すると当然増加するが、アルミナの濃度が高いほど MnO が増加すること、スラグ中の FeO の活量はアルミナの存在によりやや正に偏位し、一方 MnO の活量は負に偏位することなどを定量的に明らかにしている。また以上の実測値からこのスラグ中の各成分の等活量曲線を求めている。さらに $\text{FeO-FeO}_{1.5}\text{-MnO-AlO}_{1.5}$ 4元系を正則溶液近似で実験的に決定した相互作用エネルギーの値を用いて各成分の活量と組成との関係を通じ実測値と比較してよく一致することを示している。さらにまた前記の3元系スラグが Fe^{2+} , Mn^{2+} , O^{2-} , AlO_3^{3-} の各イオンからなるものと仮定して、マンガンの分配の見かけ平衡定数を計算し、これが AlO_3^{3-} イオンの当量分率の1次式で与えられること、また FeO-MnO-SiO_2 系スラグについても同様に扱うと SiO_4^{4-} イオンの当量分率の1次式として与えられることを示している。

第8章は以上の研究結果を総括し、製鋼用スラグの基本系の熱力学的挙動がいずれの場合にも MO_x のような分子化合物を仮定した場合に成立する正則溶液として近似できるが、独立したアニオンの無秩序分布を考えてもじゅうぶん実験値を説明でき、かつ実験的には SiO_4^{4-} あるいは AlO_3^{3-} の重合した網目構造の生成の可能性があるがしかし正則溶液近似以上に精度の高いものとはならないと結論している。

論文審査の結果の要旨

この論文は製鋼用スラグに関する熱力学的研究を内容とするもので、製鋼用スラグは本来必ず FeO を含有し、 FeO はすべての耐火材料と反応するため含 FeO スラグに関する知見は特殊な限定された条件における実測値しか得られず、また回転するつばを使用する研究報告も2, 3あるが、これらにおいてもスラグとつばとの接触を完全に防止することはできなかった。

この論文では高周波炉を使用し、内径 90 mm 約のマグネシヤるつぼを 200 rpm で回転させて純鉄を溶解し、1560°C で溶鉄表面の周辺部にのみ固体鉄のカバーを生成させ、中央部の溶鉄を一部汲み出して凹みを作り、この中でスラグを溶解するつぼと全く接触させずに溶鉄とスラグとを平衡させる実験方法を確立している。

この方法によって FeO 含有量を種々に変化させた FeO-CaO, FeO-MnO, FeO-SiO₂, FeO-Al₂O₃, FeO-MnO-SiO₂, FeO-MnO-Al₂O₃ の各スラグについて、スラグ組成を一定に保持しつつ溶鉄と平衡させスラグ中の FeO の活量を求め、第 2, 第 3 成分の活量あるいは活量係数を求め、さらに妥当な仮定のもとにアニオンおよびカチオンのイオン種を決めて各イオン間の相互作用エネルギーを統計熱力学的考察と実測値とから決定している。

すなわち FeO-CaO スラグでは Fe₂O の活量係数と CaO のモル分率との間に subregular solution の関係が成立すること、カチオン間では Fe³⁺ と Ca²⁺ の間に強い相互作用があり、Fe²⁺ と Ca²⁺ とは理想混合すると考えてよいことを示し、FeO-MnO スラグでは Fe²⁺ と Fe³⁺ および Fe²⁺ と Mn²⁺ との間は理想混合であるが、Fe³⁺ と Mn²⁺ の間の相互作用はやや弱いことなどを明らかにしている。つぎに FeO-SiO₂ スラグについては Fe₂O と SiO₂ の活量を決定し、またこの系の過剰安定度を計算してファイアライトの組成の点で溶体においてもピークが存在することを示し、液体構造における特異性を示唆している。FeO-Al₂O₃ スラグについても同様に Fe₂O と Al₂O₃ の活量を求めるとともに、ハースナイトと平衡する溶液中の $\frac{Al}{Q}$ の脱酸平衡値を求め、また AlO₃²⁻ イオンを仮定して FeO の活量係数と O²⁻ あるいは AlO₃²⁻ イオン濃度との関係を統計熱力学的に計算し、正則溶液近似で実験値がよく説明できることを示している。さらに相互作用エネルギーの計算値から AlO₃²⁻ あるいは SiO₄⁴⁻ イオンは重合して網目構造を形成する方がエネルギー的に安定であると結論している。

FeO-MnO-SiO₂ および FeO-MnO-Al₂O₃ スラグについては複合脱酸が有利な理由を実測値から定量的に説明し、Al₂O₃ が含まれると Fe₂O の活量はやや正に、また MnO の活量はやや負に偏位することを示し、Al₂O₃ を含む 3 元系スラグの各成分の等活量曲線を決定している。またこの系については FeO-FeO_{1.5}-MnO-AlO_{1.5} なる 4 元系を考えて正則溶液近似を適用できることを示している。

このほかマンガンの見かけの分配平衡定数と AlO₃²⁻ あるいは SiO₄⁴⁻ のイオン当量分率との関係式を求めるなど製鋼用スラグ成分の活量の定量的計算法を示している。

以上のうち FeO-SiO₂, FeO-Al₂O₃, FeO-MnO-Al₂O₃ 系スラグの酸素の分配平衡値はいずれもはじめで求められた数値であり、しかもじゅうぶん信頼性の高いデータと考えてよい。

これを要するにこの論文は FeO を含有する製鋼用スラグと溶鉄とを平衡させる実験方法を考案し、この方法を用いて多数の製鋼用スラグの基本系について系統的に実験を行ない、スラグの構成成分に関する多数の有用な熱力学的数値を求め、かつ統計熱力学的な考察を加えたもので学術上にも実際上にも貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。